



(10) 申请公布号 CN 116457382 A

(43) 申请公布日 2023. 07. 18

(21) 申请号 202180079669.2

(22) 申请日 2021.10.13

(30) 优先权数据

2020-195729 2020.11.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.05.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/037861 2021.10.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/113549 JA 2022.06.02

(71) 申请人 住友电木株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 铃木裕司

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳 池兵

(51) Int.Cl.

C08G 8/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

酚醛树脂组合物及其制造方法

(57) 摘要

一种酚醛树脂组合物,其包含水溶性甲阶型酚醛树脂和甘氨酸,所述酚醛树脂组合物的特征在于,通过如下工序获得:使作为起始物质的酚类与醛类在[醛类]/[酚类]的摩尔比为0.8以上4.5以下的条件下,在碱性催化剂的存在下反应而获得水溶性甲阶型酚醛树脂的工序;和在所述甲阶型酚醛树脂中,相对于所述作为起始物质的酚类,添加0.001摩尔%以上且小于0.1摩尔%的量的甘氨酸,从而获得酚醛树脂组合物的工序。

1. 一种酚醛树脂组合物,其包含水溶性甲阶型酚醛树脂和甘氨酸,所述酚醛树脂组合物的特征在于,通过如下工序获得:

使作为起始物质的酚类与醛类在[醛类]/[酚类]的摩尔比为0.8以上4.5以下的条件下,在碱性催化剂的存在下反应而获得水溶性甲阶型酚醛树脂的工序;和

在所述甲阶型酚醛树脂中,相对于所述作为起始物质的酚类,添加0.001摩尔%以上且小于0.1摩尔%的量的甘氨酸,从而获得酚醛树脂组合物的工序。

2. 根据权利要求1所述的酚醛树脂组合物,其特征在于:

相对于该酚醛树脂组合物整体,未反应的酚类的含量为5质量%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的酚醛树脂组合物,其特征在于:

相对于该酚醛树脂组合物整体,未反应的醛类的含量为5质量%以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的酚醛树脂组合物,其特征在于:

pH为5~10。

5. 一种酚醛树脂组合物的制造方法,其特征在于,包括:

使作为起始物质的酚类与醛类在[醛类]/[酚类]的摩尔比为0.8以上4.5以下的条件下,在碱性催化剂的存在下反应而获得水溶性甲阶型酚醛树脂的工序;和

在所述甲阶型酚醛树脂中,相对于所述作为起始物质的酚类,添加0.001摩尔%以上且小于0.1摩尔%的量的甘氨酸,从而获得酚醛树脂组合物的工序。

6. 根据权利要求5所述的酚醛树脂组合物的制造方法,其特征在于:

相对于所述酚醛树脂组合物整体,所述酚醛树脂组合物中的未反应的酚类的含量为5质量%以下。

7. 根据权利要求5或6所述的酚醛树脂组合物的制造方法,其特征在于:

相对于所述酚醛树脂组合物整体,所述酚醛树脂组合物中的未反应的醛类的含量为5质量%以下。

8. 根据权利要求5~7中任一项所述的酚醛树脂组合物的制造方法,其特征在于:

所述酚醛树脂组合物的pH为5~10。

酚醛树脂组合物及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及包含水溶性甲阶型酚醛树脂的酚醛树脂组合物及其制造方法。更详细而言,涉及甲醛和苯酚的含量减少了的酚醛树脂组合物和用于制造这样的酚醛树脂组合物的方法。

背景技术

[0002] 酚醛树脂由于其固化物的耐热性、机械强度高等原因,是在许多领域中使用的代表性的热固性树脂。酚醛树脂例如被含浸在各种基材中或涂敷在各种基材上使用,或者作为各种有机、无机基材的粘合剂使用。酚醛树脂可大致分为通过添加六亚甲基四胺等固化剂进行加热固化的酚醛清漆型酚醛树脂、和单独进行加热固化的甲阶型酚醛树脂,根据性状、用途、目的等而区分使用。

[0003] 这些酚醛树脂中,为了应对各种环境和改善操作环境,在要求无氨的用途或需要无溶剂的情况下,在以水溶液或乳浊液的形态使用的用途中,大多使用亲水性高的甲阶型酚醛树脂。水溶性甲阶酚醛树脂例如作为砂纸用的粘合剂使用。甲阶酚醛树脂在磨粒保持力和耐热性方面优异,可获得高磨削性。

[0004] 但是,该甲阶型酚醛树脂包含作为从大气环境保护的观点和人体环境保护的观点出发不希望含有的物质的未反应酚类和醛类。为了获得甲醛含量减少了的甲阶型酚醛树脂,只要使过量的酚类与醛类反应即可,但是使用过量的酚类获得的甲阶型酚醛树脂,包含大量未反应的酚类,因此固化性差,而且获得的固化物不满足市场所要求的机械强度。另外,相对于醛类使用过量的酚类而获得的甲阶型酚醛树脂,因为包含大量未反应的酚类,所以从环境方面和劳动安全卫生方面考虑,不优选使用。

[0005] 作为用于解决上述问题的技术,在专利文献1中公开了能够使甲醛和苯酚等未反应单体量减少的甲阶酚醛树脂的制造方法。在专利文献1中,公开了如下方法:通过在苯酚-甲醛缩合物中,每1摩尔起始苯酚中配合0.1~0.5摩尔的甘氨酸,来制造具有0.5%以下的游离酚水平的液体树脂。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特许第6001536号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的技术问题

[0010] 然而,专利文献1中公开的方法,在兼顾提高所获得的酚醛树脂的水溶性与减少游离甲醛和游离苯酚方面,有进一步改善的余地。

[0011] 用于解决技术问题的手段

[0012] 本发明是鉴于上述技术问题而完成的,其目的在于提供能够使作为未反应单体的游离酚和游离醛两者的残留量显著减少、并且具有高水溶性因此处理性或操作性优异的酚

醛树脂组合物和这样的酚醛树脂组合物的制造方法。

[0013] 根据本发明,提供一种酚醛树脂组合物,其包含水溶性甲阶型酚醛树脂和甘氨酸,所述酚醛树脂组合物的特征在于,通过如下工序获得:

[0014] 使作为起始物质的酚类与醛类在[醛类]/[酚类]的摩尔比为0.8以上4.5以下的条件下,在碱性催化剂的存在下反应而获得水溶性甲阶型酚醛树脂的工序;和

[0015] 在所述甲阶型酚醛树脂中,相对于所述作为起始物质的酚类,添加0.001摩尔%以上且小于0.1摩尔%的量的甘氨酸,从而获得酚醛树脂组合物的工序。

[0016] 并且根据本发明,提供一种酚醛树脂组合物的制造方法,其包括:

[0017] 使作为起始物质的酚类与醛类在[醛类]/[酚类]的摩尔比为0.8以上4.5以下的条件下,在碱性催化剂的存在下反应而获得水溶性甲阶型酚醛树脂的工序;和

[0018] 在所述甲阶型酚醛树脂中,相对于所述作为起始物质的酚类,添加0.001摩尔%以上且小于0.1摩尔%的量的甘氨酸,从而获得酚醛树脂组合物的工序。

[0019] 发明效果

[0020] 根据本发明,能够提供能够使游离酚和游离醛两者的残留量显著减少、并且具有高水溶性因此处理性或操作性优异的酚醛树脂组合物和这样的酚醛树脂组合物的制造方法。

具体实施方式

[0021] 以下,对本发明的实施方式进行说明。

[0022] (酚醛树脂组合物)

[0023] 本实施方式的酚醛树脂组合物包含水溶性甲阶型酚醛树脂和甘氨酸。本实施方式的酚醛树脂组合物通过如下工序获得:使作为起始物质的酚类与醛类在[醛类]/[酚类]的摩尔比为0.8以上4.5以下的条件下,在碱性催化剂的存在下反应而获得水溶性甲阶型酚醛树脂的工序;和在该甲阶型酚醛树脂中,相对于作为起始物质的酚类,添加0.001摩尔%以上且小于0.1摩尔%的量的甘氨酸的工序。

[0024] 本实施方式的酚醛树脂组合物包含水溶性甲阶型酚醛树脂和甘氨酸。本实施方式的酚醛树脂组合物通过包含甘氨酸,能够减少水溶性甲阶型酚醛树脂中不可避免地包含的作为未反应残留单体的游离醛和游离酚的量。因此,能够减少环境负荷和对人体的负荷。利用甘氨酸能够减少游离醛和游离酚的量的理由不一定明确,但可认为是因为通过甘氨酸与酚醛树脂组合物中的游离醛和游离酚发生反应或相互作用,这些游离醛和游离酚作为非活性化合物而存在。

[0025] 并且,本实施方式的酚醛树脂组合物通过包含甘氨酸,能够改善该酚醛树脂组合物的经时稳定性。在此,树脂组合物的经时稳定性是指树脂组合物的特性的经时变化小。作为树脂组合物的特性的经时变化,包括树脂组合物中包含的酚醛树脂高分子量化而使树脂组合物高粘度化。本实施方式的酚醛树脂组合物利用甘氨酸的缓冲作用,其pH被维持在规定范围内,因此,能够阻碍树脂组合物中包含的甲阶型酚醛树脂的高分子量化、和未反应的游离甲醛类与游离酚的进一步的聚合反应,从而几乎不产生或完全不产生酚醛树脂的高粘度化和树脂组合物的性状的变化。

[0026] 本实施方式的酚醛树脂组合物包含水溶性甲阶型酚醛树脂,该水溶性甲阶型酚醛

树脂是使作为起始物质的酚类与醛类在[醛类]/[酚类]的摩尔比为0.8以上4.5以下的条件下,在碱性催化剂的存在下反应而获得的甲阶型酚醛树脂。在上述条件下生成的甲阶型酚醛树脂具有高水溶性,因此包含该甲阶型酚醛树脂的树脂组合物具有优异的处理性。

[0027] 在本实施方式的酚醛树脂组合物中,相对于甲阶型酚醛树脂的制造中所使用的作为起始物质的酚类,甘氨酸以0.001摩尔%以上且小于0.1摩尔%的量使用。本实施方式的酚醛树脂组合物,即使使用少量的甘氨酸,也能够使游离酚和游离醛的含量减少。因此,本实施方式的酚醛树脂组合物能够降低制造成本,因此价格低。

[0028] (酚醛树脂组合物的制造方法)

[0029] 本实施方式的包含水溶性甲阶型酚醛树脂和甘氨酸的酚醛树脂组合物,通过以下的(工序I)和(工序II)获得。

[0030] (工序I)使作为起始物质的酚类与醛类在[醛类]/[酚类]的摩尔比为0.8以上4.5以下的条件下,在碱性催化剂的存在下反应而获得水溶性甲阶型酚醛树脂的工序。

[0031] (工序II)在(工序I)中所获得的包含甲阶型酚醛树脂的反应混合物中,相对于工序I中所使用的作为起始物质的酚类,添加0.001摩尔%以上且小于0.1摩尔%的量的甘氨酸的工序。

[0032] 作为(工序I)中的为了合成水溶性甲阶型酚醛树脂而使用的作为起始物质的酚类,可举出苯酚;邻甲酚、间甲酚、对甲酚等甲酚类;邻乙基苯酚、间乙基苯酚、对乙基苯酚等乙基苯酚类;异丙基苯酚、丁基苯酚、对叔丁基苯酚等丁基苯酚类;对叔戊基苯酚、对辛基苯酚、对壬基苯酚、对枯基苯酚等烷基酚类;氟苯酚、氯苯酚、溴苯酚、碘苯酚等卤代苯酚类;对苯基苯酚、氨基苯酚、硝基苯酚、二硝基苯酚、三硝基苯酚等一元酚取代体;和1-萘酚、2-萘酚等一元酚类;间苯二酚、烷基间苯二酚、邻苯三酚、邻苯二酚、烷基邻苯二酚、对苯二酚、烷基对苯二酚、间苯三酚、双酚A、双酚F、双酚S、二羟基萘等多元酚类等。这些可以单独使用或者也可以将2种以上混合使用。

[0033] 作为(工序I)中的为了合成水溶性甲阶型酚醛树脂而使用的作为起始物质的醛类,可举出甲醛、多聚甲醛、三噁烷、乙醛、丙醛、聚甲醛、三氯乙醛、六亚甲基四胺、糠醛、乙二醛、正丁醛、己醛、烯丙醛、苯甲醛、巴豆醛、丙烯醛、四甲醛、苯基乙醛、邻甲苯甲醛、水杨醛等。这些可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。另外,也可以使用这些醛类的前体或者这些醛类的溶液。其中,从制造成本的观点出发,优选使用甲醛水溶液。

[0034] 作为(工序I)中的为了合成水溶性甲阶型酚醛树脂而使用的碱性催化剂,例如,可举出:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙等碱金属或碱土金属的氢氧化物;碳酸钠、碳酸钙等碳酸盐;石灰等氧化物;亚硫酸钠等亚硫酸盐;磷酸钠等磷酸盐;氨、三甲胺、三乙胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、六亚甲基四胺、吡啶等胺类等。

[0035] 作为(工序I)中的为了合成水溶性甲阶型酚醛树脂而使用的反应溶剂,可以使用水。通过在水溶剂中进行(工序I)的反应,在后续的(工序II)中,容易添加水溶性的甘氨酸。

[0036] (工序I)通过将酚类(P)与醛类(F)以配合摩尔比(F/P)为0.8以上、优选0.8以上4.5以下、更优选0.9以上3.0以下、进一步优选1.0以上2.8以下、更进一步优选1.2以上2.5以下的比率加入到反应釜中,进一步添加作为聚合化催化剂的上述碱性催化剂,并进行适当时间(例如,3~6小时)的回流来实施。在酚类(P)与醛类(F)的配合摩尔比(F/P)小于0.8的情况下,存在生成的水溶性甲阶型酚醛树脂的重均分子量小,不具有所期望的耐热性等

特性的情况。另外,在酚类(P)与醛类(F)的配合摩尔比(F/P)大于4.5的情况下,在反应中容易进行树脂的凝胶化,因此,反应效率下降,并且会生成水不溶性的高分子量的甲阶型酚醛树脂,因此不优选。反应温度例如为40℃~120℃,优选为60℃~100℃。由此,能够抑制凝胶化而获得目标分子量的水溶性甲阶型酚醛树脂。水溶性甲阶型酚醛树脂的重均分子量优选为250~3000,更优选为300~2000。具有上述范围的分子量的甲阶型酚醛树脂具有水溶解性,并且处理性优异。

[0037] (工序I)中使用的碱性催化剂相对于起始物质的酚类,例如以1~10重量%、优选1~8重量%、更优选2~5重量%的量使用。通过以上述范围的量使用碱性催化剂,能够提高酚类与醛类的反应效率,因此,能够减少作为未反应物残留的酚类和醛类的量。

[0038] 接着,在(工序I)之后实施(工序II)。在(工序II)中,在(工序I)中所获得的包含甲阶型酚醛树脂的反应混合物中,相对于(工序I)中所使用的作为起始物质的酚类,添加0.001摩尔%以上且小于0.1摩尔%的量的甘氨酸。甘氨酸的添加量相对于(工序I)中所使用的起始物质的酚类,优选为0.001摩尔%以上0.098摩尔%以下,更优选为0.001摩尔%以上0.095摩尔%以下。通过以上述范围的量添加甘氨酸,能够减少在(工序I)中未反应而残留的游离醛类和游离酚类。并且,能够抑制甘氨酸的使用量,从而节省制造成本。

[0039] 在(工序II)中,甘氨酸的添加优选花费规定的时间,在(工序I)中所获得的反应混合物中,每次添加规定量地逐渐添加。甘氨酸的添加优选在60℃~75℃的温度下,优选在60℃~65℃的温度下,以每1分钟添加甘氨酸总量的0.5~20质量%、优选1~10质量%、更优选2.8质量%~4质量%的速度实施。在此,甘氨酸可以以水溶液的形态使用。或者,甘氨酸也可以以钠盐等金属盐的形态使用。

[0040] 添加甘氨酸之后,优选将温度进一步保持一定10~180分钟、优选30~100分钟,使未反应的游离醛类和游离酚类进一步减少。然后,通过将反应混合物的温度缓慢冷却至室温左右,从而获得本实施方式的酚醛树脂组合物。

[0041] 经过上述工序获得的酚醛树脂组合物中,未反应的游离酚类的含量相对于酚醛树脂组合物整体,减少至5质量%以下,优选2质量%以下,更优选1质量%以下,进一步优选0.8质量%以下,更进一步优选0.6质量%以下。

[0042] 并且,使用上述工序获得的酚醛树脂组合物中,未反应的游离醛类的含量相对于酚醛树脂组合物整体,减少至5质量%以下,优选2质量%以下,更优选1质量%以下,进一步优选0.8质量%以下,更进一步优选0.6质量%以下。

[0043] 使用上述工序获得的酚醛树脂组合物的pH接近中性,例如为5~10,优选为6~8,更优选为6.5~7.8,更进一步优选为6.8~7.5。这样的pH是通过在树脂组合物中存在甘氨酸而实现的。本实施方式的酚醛树脂组合物通过具有上述范围的pH,经时稳定性优异。

[0044] 以上,对本发明的实施方式进行了说明,但是这些为本发明的例示,也可以采用上述以外的各种构成。

[0045] 实施例

[0046] 以下,通过实施例和比较例对本发明进行说明,但是本发明并不限于这些。

[0047] (实施例1)

[0048] 在具有搅拌装置、回流冷却器和温度计的反应装置中,添加苯酚1000重量份、37%福尔马林水溶液1638重量份(F/P摩尔比=1.9)、氢氧化钠30重量份,在90℃使其反应70分

钟。向其中加入水500重量份之后,在60℃添加甘氨酸72g(相对于苯酚为0.09摩尔%),使其溶解而获得树脂组合物。所获得的树脂组合物是透明的,固体成分含量为48%,pH为7.4,在25℃为260%的水稀释性。

[0049] 该树脂组合物中,利用气相色谱法测定的未反应苯酚量为0.7质量%,未反应甲醛量为检测极限(0.1质量%)以下。利用以下记载的方法来测定该树脂组合物的经时粘度变化,并对经时变化进行评价。将结果示于表1中。

[0050] (树脂组合物保存后的粘度的测定)

[0051] 通过测定保存1个月后的粘度来对树脂组合物的经时稳定性进行评价。

[0052] 首先,测定上述树脂组合物的刚制备后的粘度。接着,将该树脂组合物放入30℃的恒温槽,静置1个月。测定静置后的树脂组合物的粘度。粘度的测定是按照JIS-K-6910“酚醛树脂试验方法”的5.3.2粘度B法来进行的。将保存前的粘度和保存后的粘度示于表1中。并且,根据保存前的粘度和保存后的粘度的值,按照下面的式子计算出粘度上升率(%)。

[0053] (式子)粘度上升率(%) = [(保存后的粘度)/(保存前的粘度)] × 100

[0054] 粘度上升率的值越小,表示经时稳定性越良好。

[0055] (比较例1)

[0056] 将318.5g的苯酚(纯度:99%;3.35mol)、261.9g的多聚甲醛(纯度:96%;8.37mol)和296.8g的水导入到具有冷凝器和搅拌装置的2升装反应装置内,将混合物一边搅拌一边加热至45℃。甲醛/苯酚的摩尔比为2.5。

[0057] 花费30分钟添加作为50%水溶液的47.4g的氢氧化钠,接着花费30分钟使温度逐渐上升至70℃,并将温度维持120分钟。

[0058] 然后,花费30分钟使温度降低至60℃,同时在反应混合物中滴加75g的甘氨酸(纯度:98%;0.98摩尔、相对于苯酚为0.29摩尔%)。将温度维持在60℃90分钟,然后花费40分钟使混合物冷却至大约20℃。

[0059] 所获得的反应混合物(树脂组合物)是透明的,固体成分含量为55%,pH为7.4,在20℃具有大于2000%的水中稀释度。

[0060] 该树脂组合物中,利用气相色谱法测定的未反应苯酚量为0.25质量%,未反应甲醛量为检测极限(0.1质量%)以下。与实施例1中记载的方法同样地测定该树脂组合物的经时粘度变化,并对经时变化进行评价。将结果示于表1中。

[0061] (比较例2)

[0062] 将282.3g的苯酚(纯度:99.7%;2.99mol)、244.9g的多聚甲醛(纯度:96%;7.83mol)和277.6g的水导入到具有冷凝器和搅拌装置的2升装反应装置内,将混合物一边搅拌一边加热至45℃。甲醛/苯酚的摩尔比为2.61。

[0063] 花费30分钟添加作为50%水溶液的39.5g的氢氧化钠,接着花费30分钟使温度逐渐上升至70℃,并将温度维持120分钟。

[0064] 然后,花费30分钟使温度降低至60℃,同时在反应混合物中滴加66.52g的甘氨酸(纯度:99%;0.88摩尔、相对于苯酚为0.29摩尔%)。将温度维持在60℃180分钟,然后花费30分钟使混合物冷却至大约20℃。

[0065] 所获得的反应混合物(树脂组合物)是透明的,固体成分含量为54.8质量%,pH为7.4,在20℃具有大于2000%的水中稀释度。

[0066] 该树脂组合物中,利用气相色谱法测定的未反应苯酚量为0.04质量%,未反应甲醛量为0.3质量%。与实施例1中记载的方法同样地测定该树脂组合物的经时粘度变化,并对经时变化进行评价。将结果示于表1中。

[0067] [表1]

[0068]	实施例1	比较例1	比较例2
刚合成后的粘度 (mPa · s)	90	80	120
30°C保管2周后的粘度 (mPa · s)	220	460	590
粘度上升率 (%)	244	575	492

[0069] 实施例的酚醛树脂组合物,未反应酚与未反应醛的残留量减少,并且保存前后的粘度变化减少,且处理性优异。

[0070] 本申请以2020年11月26日申请的日本申请特愿2020-195729号为基础要求优先权,将其公开的全部内容援用于此。